

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-300735

(43)Date of publication of application : 28.10.1994

(51)Int.Cl.

G01N 27/46

(21)Application number : 06-034551

(71)Applicant : MINE SAFETY APPLIANCES CO

(22)Date of filing : 04.03.1994

(72)Inventor : JOLSON JOSEPH D  
SCHNEIDER ALAN A

(30)Priority

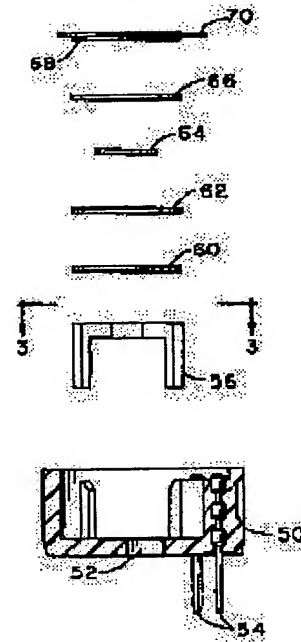
Priority number : 93 27044    Priority date : 05.03.1993    Priority country : US

## (54) ELECTROCHEMICAL TOXIC GAS SENSOR

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a sensor having high mechanical strength by applying the constitution that electrically separated working and inverted electrodes are communicated to each other in an ionic way via an electrolyte.

**CONSTITUTION:** A plurality of titanium grooved pins 54 function as electrical passages, and further function as electrical contacts with an external electrode as well. An electrode table 56 with lower space formed as a liquid electrolyte pocket is inserted in a housing 50. In addition, platinum foil leads are welded to the pins 54 and bent vertically. Then, the leads are bent back on an inverted electrode 60 laid on the table 56. Also, a reference electrode 64 is provided on the inverted electrode 60 via a separator 62. Furthermore, the tab of a separator 66 formed on the reference electrode 60 draws the liquid electrolyte from the pocket, and connects all electrodes in an ionic way. Also, the remaining platinum foil leads are bent back to the separator 66 and a working electrode 68 is provided on the lower surface of a gas permeable porous membrane 70. This membrane 70 functions as a heat seal for the upper part of the housing 50 and retains the liquid electrolyte filled through a small hole 52. According to this construction, each electrode is communicated in an ionic way and the liquid electrolyte does not leak due to the titanitic oxidation of the internal surface of the grooves of the pins 54, thereby enhancing mechanical strength.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The above-mentioned two electrodes are electrochemical poisonous gas sensors characterized by what was connected through the electrolyte in ion although it dissociated mutually electrically including housing, a working electrode, a reverse electrode, the liquid electrolyte in housing, the gas porosity film that holds a liquid electrolyte in housing, each electric contact for electrodes which passes housing, and the slot which is established in electric contact and serves as a path for electric rolling.

[Claim 2] The path for electric conduction is an electrochemical poisonous gas sensor containing the fluting pin made from noble metals according to claim 1.

[Claim 3] The path for electric conduction is an electrochemical poisonous gas sensor containing the fluting pin made from half-noble metals according to claim 1.

[Claim 4] A fluting pin is an electrochemical poisonous gas sensor according to claim 3 which consists of a metal group which consists of mixture containing titanium, a tantalum, zirconiums, these alloys and these one sort, or two sorts or more of metals.

[Claim 5] The electrochemical poisonous gas sensor according to claim 1 which has a gas permeability film and holds a liquid electrolyte in housing.

[Claim 6] The electrochemical poisonous gas sensor containing the reference electrode arranged between a working electrode and a reverse electrode according to claim 1.

[Claim 7] The path for electric conduction is an electrochemical poisonous gas sensor containing the fluting pin made from noble metals according to claim 6.

[Claim 8] The path for electric conduction is an electrochemical poisonous gas sensor containing the fluting pin made from half-noble metals according to claim 6.

[Claim 9] A fluting pin is the electrochemical poisonous gas sensor according to claim 8 made from the metal group which consists of mixture containing titanium, a tantalum, zirconiums, these arbitrary alloys and these one sort, or two sorts or more of metals.

[Claim 10] The above-mentioned two electrodes are electrochemical poisonous gas sensors characterized by being connected in ion with an electrolyte although it dissociated mutually electrically including housing, a working electrode, a reverse electrode, the liquid electrolyte in housing, each electric contact for electrodes that passes housing, and a gas permeability film.

[Claim 11] A gas permeability film is an electrochemical poisonous gas sensor according to claim 10 which consists of thin films of the copolymer of perfluoro-(the 2 and 2-dimethyl -1, 3 JIOKI SOL) and a tetrafluoroethylene.

[Claim 12] A gas permeability film is an electrochemical poisonous gas sensor according to claim 10 which consists of thin films of polyethylene, a polytetrafluoroethylene, or a fluorination ECHIREREN propylene copolymer.

[Claim 13] A gas permeability film is an electrochemical poisonous gas sensor according to claim 10 which consists of thin films of a fluorination silicone copolymer.

[Claim 14] A gas permeability film is an electrochemical poisonous gas sensor according to claim 10 which consists of copolymers of silicone and a polycarbonate.

[Claim 15] For a gas permeability film, a working electrode is an electrochemical poisonous gas sensor according to claim 10 arranged so that toxic gas may pass a gas permeability film, before

reaching a working electrode including a gas porosity film.

[Claim 16] A working electrode is an electrochemical poisonous gas sensor according to claim 15 which adjoined the gas permeability film and has been arranged.

[Claim 17] A working electrode is the electrochemical poisonous gas sensor according to claim 10 prepared on the inside of a gas permeability film.

[Claim 18] A liquid electrolyte is the electrochemical poisonous gas sensor according to claim 10 chosen from the group which consists of an aqueous acid electrolyte, an aqueous neutral electrolyte, and an aqueous alkaline electrolyte.

[Claim 19] An electrolyte is the electrochemical poisonous gas sensor according to claim 10 which consisted of a non-aqueous organic solvent and a salt.

[Claim 20] An electrolyte is the electrochemical poisonous gas sensor according to claim 10 which consisted of non-aqueous inorganic acids.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Industrial Application]** this invention relates to the electrochemical poisonous gas sensor used for detection of various poisonous gas, such as a carbon monoxide, chlorine, a hydrogen cyanide, a hydrogen sulfide, a nitrogen dioxide, and a sulfur dioxide.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** In a typical electrochemical gas sensor, the gas which should be measured is diffused in a working electrode through a gas porosity film, and a chemical reaction occurs here. The form, speed, and efficiency of this chemical reaction are controlled by voltage to which the diffusion rate and working electrode which reach the matter used for constituting a working electrode and a working electrode are set to a reference electrode, i.e., another electrode. Usually, although a working electrode is set up by the potentiostat circuit, it is not necessarily limited to a potentiostat circuit by the necessary mode of operation. In a reverse electrode, the chemical reaction produced in a working electrode and a supplementary chemical reaction occur. The current between a working electrode and a reverse electrode is proportional to the concentration of the gas measured. An ion conductive-liquid electrolyte contacts all electrodes, and maintains a charge balance in a sensor. this kind of sensor — the [ U.S. Pat. No. 4,132,616, No. 4,324,632, No. 4,474,648, and / European Patent application ] — it is indicated by 0 496 No. 527A1 specification

**[0003]** The exploded view of the well-known electrochemical gas sensor used for detection of a carbon monoxide is shown in drawing 1 . The reverse electrode 2 of platinum is arranged at the inside pars basilaris ossis occipitalis of the sensor housing 4 in the case of the assembly of this kind of sensor. The reverse electrode 2 usually contains the gas porosity films 3, such as go tex (Gortex : tradename) or JITEKKUSU (Zitex : tradename). next, the ring with which the gold-plated collector 6 gold-plated in housing 4 — the circumference of the reverse electrode 2 — contacting — the lower part in the up housing 4 of a collector 6 — it is arranged so that it may begin to be extended through a hole (drawing ellipsis) The O-ring 8 is arranged in housing 4 and the main spacer 10 is arranged at the upper part of the O-ring 8.

**[0004]** Although it is insulation electrically after arranging the above-mentioned parts in the regular position, the porous separator 12 is arranged in the main spacer 10, and the wick 14 is further arranged on separator 12. Suitably, this wick is a dumbbell type and is made from the porous polyethylene or porous polypropylene beforehand processed so that a hydrophilic property might be given. next, the 2nd O-ring 16 — the main spacer 10 top — arranging — the 2nd gold plate collector 18 — the upper part of the O-ring 16 — a tab — the center of housing 4 — it arranges so that it may project from a hole (drawing ellipsis) Next, the reference electrode 20 of platinum which has a feed hole 22 is arranged on a collector 18 so that electric contact may be performed. Following the upper part of a reference electrode 20, a spacer 26 and separator 28 are arranged for the 3rd O-ring 24. Separator 28 is similar with separator 12.

**[0005]** the upper part of the assembly of the above [ the 3rd gold plate collector 30 ] — arranging — the tab — the upper part of the housing 4 of a sensor — it is made to project from a hole (drawing ellipsis) The working electrode 32 of platinum is arranged on a collector 30. A

working electrode 32 is similar with the reverse electrode 2, and has gas porosity films, such as go tex (Gortex : tradename) or JITEKKUSU (Zitex : tradename). A front face is turned for a working electrode 32 down, a front face is turned up and a reverse electrode is inserted.

[0006] The sensor entrance assembly 34 containing the baffle 36 which decreases the convection current is pushed in on the above-mentioned accumulation object, i.e., a stack, and the upper part section of the sensor housing 4 is formed. The retaining ring 38 is inserted into the slot 40 of the upper part section of housing 4, and all the structures are maintained under the same pressure. Next, the tab of the collector which penetrates the hole of the lower part, a center, and the upper part, and begins to be extended is bent to the outer wall of housing 4, and parallel, and it \*\*\*\* namely, heat seals in this outer wall. Next, the zone around the dub which penetrates the above-mentioned hole in housing 4, and projects is covered with a hydrophobic encapsulant. restoration near the bottom of the housing 4 after an encapsulant's drying — it lets a hole 42 pass, is filled up with an ion conductivity water sulfuric-acid electrolyte, and, next, closes with a plug 44

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The poisonous gas sensor using the above-mentioned composition has some faults. It is a high manufacturing cost accompanying use of the parts of a large number used for this sensor, the assembly of a sensor, heat sealing, and a hydrophobic encapsulant. Moreover, the high cost of noble metals, such as gold used for a collector, needs to use the multilayer lead wire which is easy to break, since this kind of lead wire is not firm, it needs to protect to mechanical abuse, and you have to hold the external electrical installation which is simultaneously reliable. Even if it uses a gasket or O-ring, and a hydrophobic encapsulant, an electrolyte tends to leak the sensor of this form by exposure to prolonged use and an elevated temperature. Usually, exsorption of the liquid electrolyte which uses an aquosity sulfuric acid not only falls the performance of a sensor, but it damages the machine by which the sensor is arranged. The height of another fault of this form is with a bird clapper at a large mold 2.5cm or more.

[0008] The above poisonous gas sensors shown in drawing 1 have the low permeability of the well-known matter to gas or a steam, or they do not use the film of gas permeability in order not to bear typical poisonous gas detection environment. Therefore, a poisonous gas sensor uses gas porosity films, such as GOATEKKUSU (Gore-Tex : tradename) or JITEKKUSU (Zitex : tradename). These gas porosity films are usually made from PTFE (polytetrafluoroethylene), and have a hole with a countless diameter of several microns like a microscope. These holes usually reach about 60 – 70% of the geometric area of a gas porosity film.

[0009] Although the electrochemical poisonous gas sensor made from the gas porosity film functions good to many purposes of use, it is known that there are some faults. For example, in many cases, the porosity of a gas porosity film restricts selection of the quality of the liquid dissolution which uses acid solution. Even if it uses such acid solution, there is a possibility that an electrolyte may ooze out for the pressure differential to a sensor.

[0010] Moreover, a steam evaporates quickly as temperature and humidity change. For this reason, it is necessary to leave space in the main part of a sensor of a comparatively large electrolyte reservoir. For this reason, the complexity of a sensor increases and it becomes large-sized unfairly. Moreover, since it changes with electrolytic pH, the potential of the reference electrode in a sensor also changes. If the drift of the potential of a reference electrode produces a zero drift and this sensor is used in a machine, a span drift and a humidity compensation problem will generate it. moreover, aerosol, a particle, and macromolecule gas — a porous film — fine — a hole is passed easily and the electrode for detection is damaged This injury problem produces a fall slow to a sensor output with the passage of time, it is destroyed chemically and a sensor becomes use impotentia.

[0011] An appearance of an electrochemical poisonous gas sensor which does not have the aforementioned fault for the above-mentioned reason is desired.

[0012] Then, a mechanical strength can manufacture the purpose of this invention highly and cheaply, and is to offer the electrochemical poisonous gas sensor used for detection of various poisonous gas.

[0013]

[Means for Solving the Problem] The electrochemical poisonous gas sensor by this invention is equipped with housing, a working electrode, a reverse electrode, the liquid electrolyte in housing, the gas porosity film that holds a liquid electrolyte in housing, each electric contact for electrodes which passes housing, and the slot which is established in electric contact and serves as a path for electric rolling. The two electrodes of the above-mentioned working electrode and a reverse electrode are connected through an electrolyte in ion, although it dissociates mutually electrically. The path for electric conduction contains the fluting pin made from the product made from noble metals, or half-noble metals. A fluting pin consists of a metal group which consists of mixture containing titanium, a tantalum, zirconiums, these arbitrary alloys and these one sort, or two sorts or more of metals. In the example of this invention, an electrochemical poisonous gas sensor has a gas permeability film, and holds a liquid electrolyte in housing. Moreover, a reference electrode is arranged between a working electrode and a reverse electrode.

[0014] A gas permeability film consists of a thin film of the copolymer of perfluoro-(the 2 and 2-dimethyl -1, 3 JIOKI SOL) and a tetrafluoroethylene, i.e., the thin film of a copolymer, polyethylene, a polytetrafluoroethylene, or a fluorination ECHIREREN propylene copolymer, a thin film of a fluorination silicone copolymer, or a copolymer of silicone and a polycarbonate. Including a gas porosity film, before a gas permeability film reaches a working electrode, a working electrode is arranged so that poisonous gas may pass a gas permeability film. A working electrode adjoins a gas permeability film, is arranged, and is prepared on the inside of a gas permeability film. A liquid electrolyte is chosen from the group which consists of an aqueous acid electrolyte, an aqueous neutral electrolyte, and an aqueous alkaline electrolyte. An electrolyte consists of a non-aqueous organic solvent and a salt, or a non-aqueous inorganic acid.

[0015]

[Function] The electrochemical poisonous gas sensor by this invention is equipped with electric contact which passes housing and carries out each electrode pair to housing, a working electrode, a reverse electrode, the liquid electrolyte in housing, and the gas porosity film that holds a liquid electrolyte in housing. Electric contact has the electrical conductivity path equipped with the slot. This invention has a reverse electrode suitably. When not using the separated reference electrode, a reverse electrode functions as a reference electrode.

[0016] In order to make suitably the required electric contact which reaches each electrode in sensor housing from the outside of a sensor, the pin made from non-noble metals with a slot is used. Especially this is required when using quality of aqueous electrolysis, such as a sulfuric acid, for a sensor. Suitably, sensor housing is made from plastic material and a fluting non-noble metals pin is embedded as an insertion.

[0017] The electrochemical poisonous gas sensor of this invention can also use a gas permeability film instead of a gas porosity film as a main boundary layer between the poisonous gas which should be detected, and the contents of an electrochemical poisonous gas sensor. Since a hole does not exist in this film, before gas diffuses a gas permeability film through the film matter, it is matter which dissolves the film matter. This is a different point from a gas porosity film, and is directly diffused through the membranous hole like a microscope in the latter. A gas permeability film can be directly arranged on the conventional working electrode which is a gas porosity film. With this composition, a gas permeability film is heat sealed in the upper part of sensor housing with the gas porosity film of a working electrode, or carries out the seal of the periphery to housing with other conventional equipments like O-ring seal. In the suitable example of this invention, it is used for the 2nd gas permeability film carrying out the seal of the pars basilaris ossis occipitalis of sensor housing.

[0018] electrocatalysis matter, such as platinum used for forming a working electrode, — a gas permeability film top — direct — or it adheres adjacently. If this method is chosen, a gas porosity film is completely omissible. The laminating of the gas permeability film is carried out to the gas porosity film with which electrode material was beforehand covered by the whole surface by direct heat as an exception method.

[0019]

[Example] Hereafter, the suitable example of the electrochemical poisonous gas sensor by this invention is explained about drawing 1 – drawing 7.

[0020] The suitable example of the electrochemical poisonous gas sensor of this invention assembled to detection of a carbon monoxide is shown in drawing 2. This electrochemical poisonous gas sensor has the housing 50 made from plastic material, such as polyethylene, and a stoma 52 is formed in a pars basilaris ossis occipitalis. It is used for a stoma 52 adding a liquid electrolyte between assembly. This electrochemical poisonous gas sensor has two or more pins 54 made from fluting titanium again, and a pin 54 is suitably embedded as an insertion in the housing 50 made from plastics. A pin 54 serves as a path for electric conduction, and constitutes inter-electrode electric contact of the interior of housing 50, and the exterior of an electrochemical poisonous gas sensor. It is arranged in housing 50, the table 56, i.e., the shelf, of an electrode. Suitably, a table 56 is made from housing 50 and analogous flexibility plastic material, and as shown in drawing 3, it is supported by the regular position with four tabs 58, i.e., a support. The electrochemical component part of this electrochemical poisonous gas sensor is accumulated on the upper part of a table 56. The space of the lower part of a table 56 is used as a reservoir of a liquid electrolyte.

[0021] Between the assembly of an electrochemical poisonous gas sensor, the electrode table 56 is inserted into the housing 50 made from plastics. Spot welding of the inactive metal lead (drawing ellipsis) of electrical conductivity, such as a split of the platinum foil with a thickness of about 0.007mm (3 mils), is carried out to the upper part of the titanium pin 54, and it is bent perpendicularly. The reverse electrode 60 is turned on the electrode table 56, a front face is turned up, it arranges, and the electric contact with good bend return is formed for the 1st suitable platinum-foil lead on the reverse electrode 60. Next, separator 62 is arranged in the upper part of this assembly, i.e., an assembly. Next, the reference electrode 64 of platinum is arranged on separator 62, the 2nd suitable platinum-foil lead is folded, and the assembly of a return lever is made to contact. The 2nd separator 66 is arranged on this assembly. Separator 66 has two or more tabs, and these tabs are caudad extended from the level of the electrode table 56, suck up the liquid electrolyte of a reservoir in an electrochemical component, and connect in ion the electrochemical poisonous gas sensor which is in arbitrary directions about all electrodes.

[0022] Next, the remaining platinum-foil lead is returned on the 2nd separator 66. Usually, the working electrode 68 of platinum is arranged in contact with the inferior surface of tongue of the gas porosity film 70, since the gas porosity film 70 is arranged on this assembly, the gas porosity film 70 is exposed to the atmosphere, and a working electrode 68 contacts a platinum-foil lead. Next, the gas porosity film 70 is heat sealed by the upper part of the housing 50 made from plastics. Housing 50 has the upper surface reversed and it fills up with a liquid electrolyte like sulfuric-acid solution through a stoma 52. A gas foam wafer is suitably arranged on a stoma 52, and it heat seals in housing 50. Each above-mentioned electrode and above-mentioned separator are similar with the thing explaining drawing 1.

[0023] Next, the electrochemical poisonous gas sensor of this invention is arranged in outside housing (drawing ellipsis), and by compressing an electrochemical component, this outside housing improves the electric contact of a platinum-foil lead to an electrode, makes the minimum air flow sensitivity and a control temperature security demand, improves signal linearity and homogeneity, and adjusts output sensitivity. Although outside housing is not similar with housing 4 and the entrance assembly 34 which are shown in drawing 1, it is smaller than this. Suitably, the hole of outside housing of the working-electrode upper part is wrapped in the 2nd gas porosity film, and a liquid prevents flowing into an electrochemical poisonous gas sensor. The electrochemical poisonous gas sensor is wide opened to evapotranspiration of the steam by the gas porosity film used, and gas.

[0024] Since the titanium pin in an electrochemical poisonous gas sensor is wrapped in an oxide with the passage of time, a liquid electrolyte wets an oxide layer and chemical combination does not exist between the titanium pin 54 and the polyethylene housing 50, disclosure of a liquid takes place to the outside of housing 50. It is clear what happens if a titanium pin without a slot is used. However, by the electrochemical poisonous gas sensor of this invention, it was



discovered in practice that disclosure of a liquid electrolyte does not take place. This is considered to be based on oxidization on the front face of titanium of Mizouchi of an electric conduction path. or [ that the creepage speed of a liquid electrolyte will become slow after fixed initial time if a fluting electric conduction path like a fluting titanium pin is used ] — it seems that or it stops The titanium oxide layer 72 is generated in the upper-limit section of a pin, and as shown in drawing 4 , it increases length at the pars basilaris ossis occipitalis of the neck of the 1st slot 74. This phenomenon is observable under a microscope, if the titanium pin 54 is picked out from the housing 50 made from polyethylene. A titanium oxide layer can observe leaving the upper part of the pin 54 exposed to the liquid electrolyte in housing. A titanium oxide layer continues generation within the housing 50 made from polyethylene as a pin becomes thin in the 1st slot 74. It is thought that growth of this oxidizing zone increases the effective diameter of a pin 54. The force applied with the pin diameter in which the pars basilaris ossis occipitalis of the neck of the 1st slot increases is fully large, and since a pin 54 is pushed against housing 50, in the state of the anticipated use of an electrochemical poisonous gas sensor, it prevents that a liquid electrolyte leaks out more than this from the pars basilaris ossis occipitalis of the neck of the 1st slot 74. An oxide layer is not seen in the front face of the pin 54 of the zone between the slots 74 and 76 in the 2nd slot 76.

[0025] The electrochemical poisonous gas sensor of this invention can do assembly \*\*\*\*\* easily, and its manufacturing cost is far cheap now as compared with a well-known electrochemical poisonous gas sensor. This has few parts required for an electrochemical poisonous gas sensor, i.e., O-ring seal, gaskets, or hydrophobic encapsulants, and the assembly cost of an electrochemical poisonous gas sensor is eye a cheap hatchet. Moreover, noble-metals parts are small number and this electrochemical poisonous gas sensor is easier parts than the collector used now.

[0026] this invention can prevent unescapable disclosure generated through O-ring seal of an electrochemical poisonous gas sensor as shown in drawing 1 . The electrochemical poisonous gas sensor shown in drawing 2 could be used for the elevated temperature of 60 degrees C for a long time, and disclosure of a liquid electrolyte was not seen by 0 degree C – 50 degrees C repetitive temperature change, either.

[0027] The electrochemical poisonous gas sensor of this invention is not limited to the structure of having three electrodes, but can also use two pieces, four pieces, or the electrode beyond this. Moreover, although housing of an electrochemical poisonous gas sensor is not limited to polyethylene, it must suit with the selected liquid electrolyte and must be the material in which the pad of an insertion is possible. When an acid electrolyte is used, Teflon, HARA (Halar : tradename), tefzel (Tefzel : tradename), etc. are plastics which suits the above-mentioned conditions. Other plastics which is used is polypropylene, nylon, ABS (acrylonitrile-styrene butadiene rubber), and a polycarbonate.

[0028] The other materials which can be used for an electrical conductivity path are sticky, and form a strong oxide film, therefore are water acid electrolytes, and are the non-noble metals or the alloy which is not corroded at the speed which can be sensed. This kind of half-noble metals are a barrel tongue and a zirconium besides titanium. Being able to make [ for example, ] the above-mentioned pin from noble metals, gold, palladium, platinum, and iridium are inactive, and do not generate oxide covering which sucks up a liquid electrolyte out of electrochemical poisonous gas sensor housing by low voltage. However, in an oxidation potential high enough, noble metals as well as half-noble metals are sticky, and generate strong oxide covering. The pin of the half-noble metals plated with noble metals can also be used.

[0029] Although it is thought that a single slot is required, as an electric conduction path, two or more slots are desirable. Various configurations and the slot on the size can use it for the electrochemical poisonous gas sensor of this invention. The slot of the configuration of a V type or other arbitration [ U type and ] functions good. The configuration of the slot shown in drawing 4 is chosen in order to obtain the performance which holds a pin mechanically in housing, after a pin is embedded as an insertion in housing.

[0030] Another advantage will be acquired if a gas permeability film is prepared in the electrochemical poisonous gas sensor shown in drawing 2 . It was discovered that a thin PTFE

film, for example, the film of PTFE with a thickness of 0.006mm (1/4 mil), gives sufficient gas permeability for sensing of poisonous gas. In a certain examination, it has arranged on the porous film of the electrochemical poisonous gas sensor which shows a 0.006mm PTFE film to drawing 2. O-ring has been arranged on this film. Next, outside housing has been arranged around this assembly, O-ring was compressed, and the seal of the film was carried out from the surrounding gas transport with O-ring. The following working electrode was set to 0.00 volts using the cheap potentiostat. In air, it was left for 10 minutes and the base current was stabilized. Gas concentration was adjusted to precision \*\*10% using the flowmeter, the reaction to the carbon monoxide of an electrochemical poisonous gas sensor was examined, and the data of the following table 1 were obtained.

[0031]

[Table 1]

CO濃度ppm (空气中)	センサ出力 (μA)
0	-0.02
114	0.44
206	0.84
281	1.08
468	1.54
515	1.65
562	1.77
634	1.90
687	2.10
736	2.17
792	2.25
858	2.45
883	2.50
951	2.70
1030	2.90

[0032] As shown in drawing 5, when it plotted, this data was alignment in all within the limits of the carbon monoxide which this electrochemical poisonous gas sensor studied within the limits of the experimental error. The electrical output of this electrochemical poisonous gas sensor was an about 2.8nano A [/ppm] carbon monoxide.

[0033] In 1 set of 2nd experiments controlled further, the potentiostat of PAR model #363 was used by the same electrochemical poisonous gas sensor, and the potential to the reference electrode of a working electrode was set to 0.000 volts. The proportionality distributor which has \*\*2% of precision was used, 5.14% of carbon monoxide was mixed by various concentration among air and air, and 300 cc flow rate for /was maintained simultaneously. The data shown in Table 2 were obtained.

[0034]

[Table 2]

CO濃度% (空气中)	センサ出力 (μA)
0	-0.1
0.17	5.0
0.34	9.2
0.69	18.3
1.37	36.4
2.06	54.6
2.74	73.3
3.43	90.8
4.11	109
4.45	122
4.80	132
4.97	136
5.14	142

[0035] When plotted like drawing 6, that it is alignment in all the studied density ranges made

this electrochemical poisonous gas sensor clear. The electrical output of this electrochemical poisonous gas sensor was well in agreement with the result of Table 1 at about 27 microamperes / percent CO.

[0036] The output of this electrochemical poisonous gas sensor was studied as a function of the quantity of gas flow of CO 5.14% in air, and the data of Table 3 were obtained.

[0037]

[Table 3]

流速 (cc/min)	センサ出力 ( $\mu$ A)
0	—
10	132
20	135
40	137
80	138
160	140
300	143

[0038] The electrical output of this electrochemical poisonous gas sensor in quantity-of-gas-flow zero decreased with exhaustion of a carbon monoxide. However, electrical output was slight or 8% of change was recorded by the quantity of gas flow by 10-300 cc/.

[0039] Next, the response time of the electrochemical poisonous gas sensor to 5.14%CO was studied by part for 300 cc/, and the data shown in Table 4 were obtained.

[0040]

[Table 4]

時間 (秒)	センサ出力 ( $\mu$ A)
0	-0.1
5	52.0
10	86.2
15	107.8
25	124.5
30	130.0
40	134.5
45	135.7
50	136.6
60	137.6
75	138.7
90	139.4
120	139.4
150	140.2
180	141.6
240	140.2
360	139.2
540	138.8
660	138.8
720	138.8
780	138.9
840	138.8

[0041] As shown in drawing 7, when it plotted, the curve limited good was obtained, 90% of final output was obtained in 25 seconds, and 97% of final output was obtained in 45 seconds.

[0042] Although the aforementioned electrochemical poisonous gas sensor and the electrochemical poisonous gas sensor according to analogous were made, this electrochemical poisonous gas sensor carried out the laminating of the film (namely, gas permeability film) of 0.006mm (1/4 mil) PTFE to some films of a working electrode by heating. The crystallinity of PTFE changed by this processing and permeability decreased. Therefore, the outputs to the carbon monoxide of this electrochemical poisonous gas sensor were few, or decreased [ ppm ] in 0.75nano A /. Moreover, this electrochemical poisonous gas sensor was exposed to H<sub>2</sub>S of 1.893 ppm of N<sub>2</sub> Naka. The quick response of H<sub>2</sub>S (4.35 microamperes or 2.3nano A/ppm) was

obtained. 0. The PTFE film of 0.006 mm was made from KEMUFUABU (CHEMFAB : tradename). This is not the gas permeability film of \*\*\*\*\* available now which has the chemical stability which has sufficient permeability and agrees in the demand to an electrochemical gas sensor. For example, although 0.003mm PTFE is obtained by the KEMUPU last (CHEMPLAST : tradename) and 0.003mm FEP Teflon material is obtained with the E. I. du Pont de Nemours (Dupont) product, these will also function good.

[0043] The material which has high gas permeability will generate the large output. For this reason, it is possible to simplify a potentiostat and a gas-sensitive-detector limit can be made low. Although it has the chemical stability which is equal to fluoropolymers, the material which has gas permeability far higher than PTFE is available now. The examples of such material are Du Pont 1600 [ Teflon AF- ] and Teflon AF-2400. Such material is the copolymers of perfluoro- (the 2 and 2-dimethyl -1, 3-JIOKIZORU) and a tetrafluoroethylene. Teflon AF-1600 are available by 0.006, 0.012, and the 0.006mm film, and have gas permeability larger about 2 figures than PTFT. Silicone polymer can also be fluorinated and the material which has simulataneously the high gas permeability of silicone POMA and chemical inactive [ expectable in fluorination polymer ] is obtained. The material of an and also [ it is chemical inactive / which has gas permeability larger several figures than the film of PTFE, and can moreover be used for electrochemical gas-sensitive-detector equipment of a certain kind / suitable ] is the copolymer of silicone and a polycarbonate. It is manufactured at Membrane Products Company and the film with a thickness of 0.006-0.06mm is sold with the tradename of MEM-213. MEM-213 are available as an ultra-thin film on a microporosity base material.

[0044] The gas permeability data which can match to poisonous gas do not exist to the above-mentioned gas permeability film. However, the relative gas permeability of such material can be presumed from the data to the following oxygen.

[0045]

Material Oxygen permeability (centimeter-BARA [centi-barrer])

PTFE 420 MEM-213 16,000 Teflon AF-1600 34,000 Teflon AF-2400 The permeability of 99,000 Teflon AF-1600 and Teflon AF-2400 is fully high, and it should note that the output which is equal to the output obtained by the gas porosity film is obtained by the thin film of this material.

[0046] More generally than the electrochemical poisonous gas sensor well-known now which uses a gas porosity film, the electrochemical poisonous gas sensor which has a gas permeability film between the electrochemical activity portion of equipment and the gas which should be sensed is firm. By using a gas permeability film, these electrochemical poisonous gas sensors can bear environmental stress like a shock, a collision, and vibration, and can prevent an electrolytic disclosure. Rather than the electrochemical poisonous gas sensor which uses a gas porosity film, a latus temperature requirement and a pressure range can be borne and these electrochemical poisonous gas sensors can function on them.

[0047] The advantage which uses a gas permeability film instead of a gas porosity film is completely demonstrated, in case electrolytes, such as acidity, neutrality or an alkaline aqosity electrolyte, for example, an aqosity acetic acid, aqosity potassium chloride, or an aqosity potassium hydroxide, are used. A gas permeability film can be used also to the non-aqosity electrolyte which has an organic solvent and an inorganic solvent. On the other hand, it is only the aqosity acid electrolyte which can be used for the electrochemical poisonous gas sensor which has only a gas porosity film. The resistance over environmental abuse carries out the remarkable fall of the electrochemical poisonous gas sensor which uses neutral aqosity or a neutral organic electrolyte for the electrochemical poisonous gas sensor which has only a gas porosity film. In the electrochemical poisonous gas sensor which uses only a gas porosity film, aqosity alkalinity or an inorganic electrolyte cannot be used good.

[0048] If an aqosity electrolyte is used for the electrochemical poisonous gas sensor which has only a gas permeability film, the steam rate of exchange to the atmosphere can be made into the minimum. When it has the minimum water solubility and uses the non-aqosity electrolyte of low vapor pressure, water exchange can be removed as a matter of fact. For this reason, the potential of a reference electrode can be stabilized, and the remarkable fall of the proofreading frequency can be carried out, and sensitiveness can be fallen.

5/5  
[0049] Since a gas permeability film controls the temperature security demand of an electrochemical poisonous gas sensor, low sensitiveness can be attained. It is an outstanding improvement that the property of a gas permeability film is uniformly maintained with the passage of time. If exact temperature \*\*\*\* uses the electrochemical poisonous gas sensor which has only a gas porosity film as parts, it is difficult to attain, and the reason is that a change of pH shifts reference-electrode potential.

[0050] If a gas permeability film is used, the obstacle of the electrode for sensing will become the minimum, and the reason is that aerosol, a particle, and macromolecule gas do not have direct influence on the electrochemical activity portion of an electrochemical poisonous gas sensor. For example, salt spraying in marine environment decreases sharply. This not only decreases proofreading frequency, but increases the use life of an electrochemical poisonous gas sensor. Moreover, electrolytic use can be lessened if a working electrode and a reverse electrode are made. For this reason, cost is fallen further and noise level can be fallen.

[0051] Since the need for complicated separator structure required for sucking of a liquid electrolyte is lost in order to secure use of a total position, the electrochemical poisonous gas sensor which has a gas permeability film can be expected that the manufacturing cost of an electrochemical poisonous gas sensor falls. Moreover, since water exchange becomes the minimum, it is eliminable whether the cavernous section which should be taken into consideration to a liquid electrolyte, or the size of a reservoir is decreased. For this reason, a poisonous gas electrochemical poisonous gas sensor quite smaller than the electrochemical poisonous gas sensor used conventionally can be designed.

[0052]

[Effect of the Invention] Instead of a gas porosity film, a gas permeability film and a fluting electric conduction path are used, it becomes the structure where a mechanical strength is compactly high, and the electrochemical poisonous gas sensor by this invention can be used without prolonged failure.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The exploded view of the conventional electrochemical poisonous gas sensor to a carbon monoxide

[Drawing 2] The exploded view of one example of the electrochemical poisonous gas sensor by this invention

[Drawing 3] The plan of the electrochemical poisonous gas sensor shown along with the line 3-3 shown in drawing 2

[Drawing 4] The side elevation of the fluting electric conduction path used for the suitable example of the electrochemical poisonous gas sensor by this invention

[Drawing 5] The graph of the data shown in Table 1

[Drawing 6] The graph of the data shown in Table 2

[Drawing 7] The graph of the data shown in Table 4

[Description of Notations]

50 ... housing 54 ... pin 56 ... an electrode table and 60 ... reverse electrode 62 ... separator 66 ... separator and 68 ... working electrode 70 ... gas porosity film

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

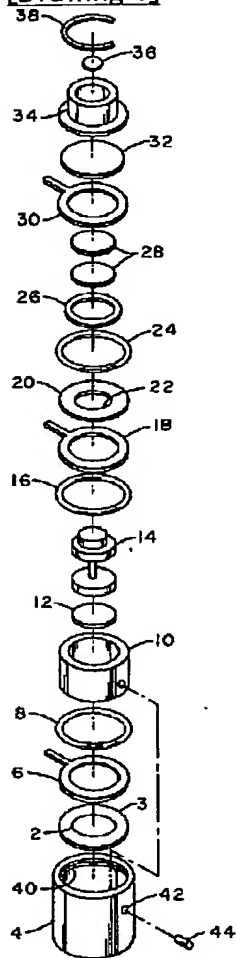
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

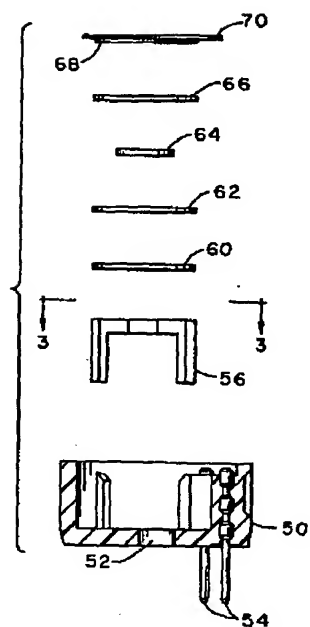
DRAWINGS

---

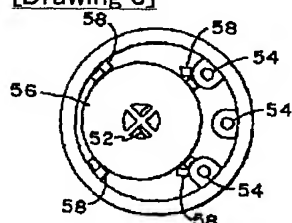
[Drawing 1]



[Drawing 2]



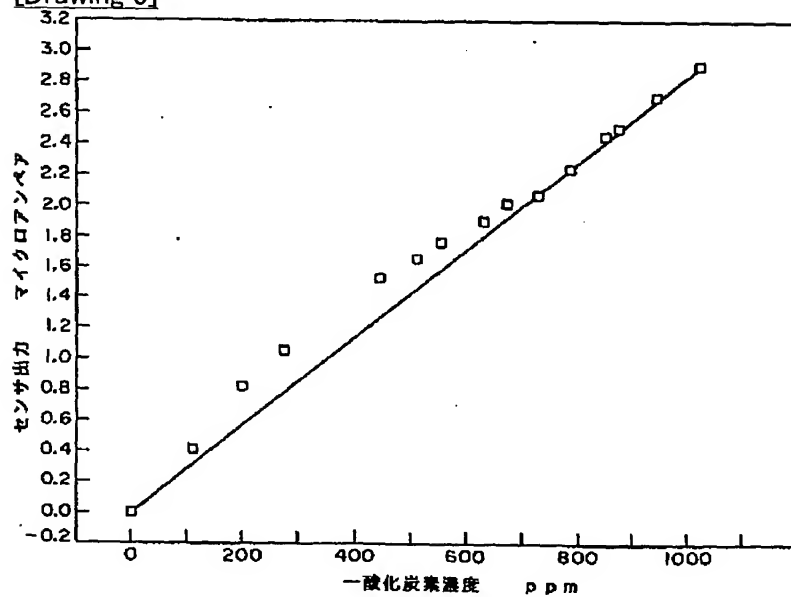
[Drawing 3]



[Drawing 4]

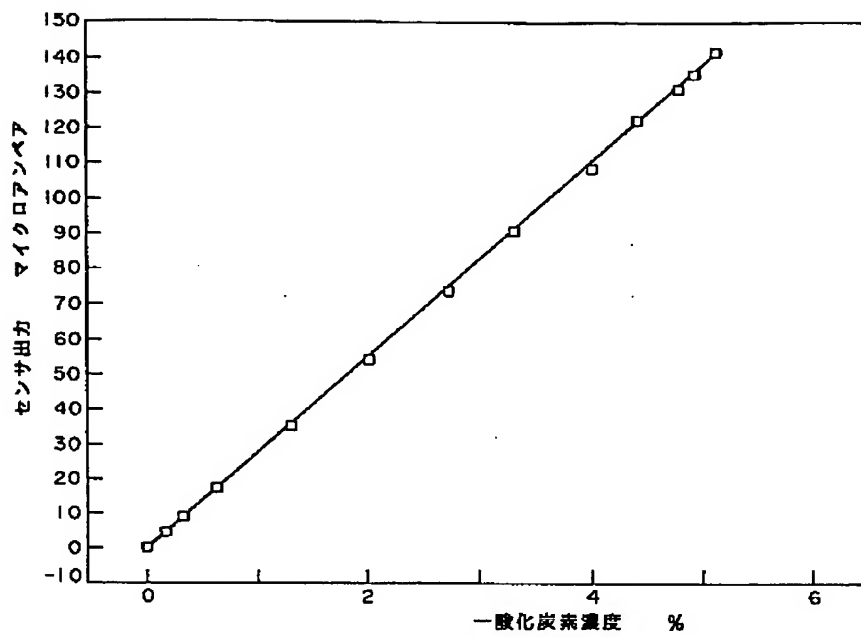


[Drawing 5]

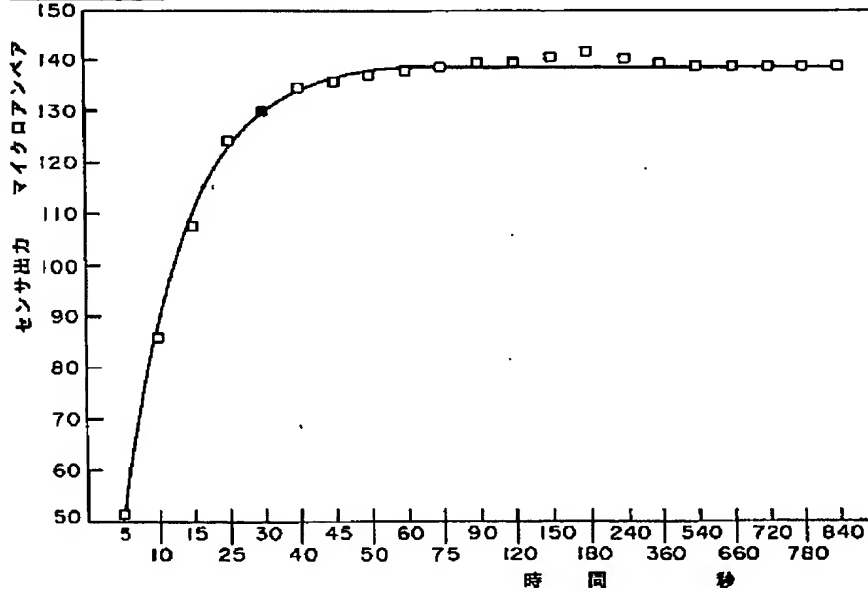


[Drawing 6]





[Drawing 7]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-300735

(43)公開日 平成6年(1994)10月28日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 1 N 27/416

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7363-2 J

G 0 1 N 27/ 46

3 1 1 Z

審査請求 未請求 発明の数20 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-34551

(22)出願日 平成6年(1994)3月4日

(31)優先権主張番号 0 2 7 0 4 4

(32)優先日 1993年3月5日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591018305

マイン セイフティ アプライアンス  
カンパニー

MINE SAFETY APPLIAN  
CES COMPANY

アメリカ合衆国15238ペンシルベニア州ピ  
ッツバーグ、ガンマ ドライブ 121

(72)発明者 ジョーゼフ・ディー・ジョールソン

アメリカ合衆国15217ペンシルベニア州ピ  
ッツバーグ、ソルウェー・ストリート  
5867

(74)代理人 弁理士 清水 敬一 (外1名)

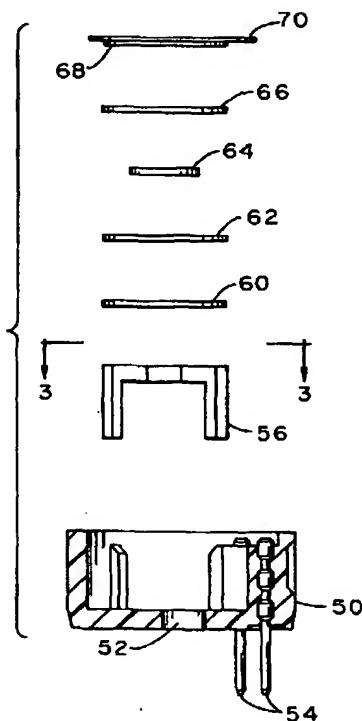
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気化学的有毒ガスセンサ

(57)【要約】

【目的】 電気化学的有毒ガスセンサの機械的強度を増加する。

【構成】 有毒ガスを検知するコンパクトな電気化学的ガスセンサを記載したが、この電気化学的有毒ガスセンサは外部から電気化学的有毒ガスセンサの内部の電極に電気的接続をする溝付電気伝導通路を利用する。溝付電気伝導通路を利用することにより電気化学的有毒ガスセンサの構成部品数を減少すると共に電気化学的有毒ガスセンサからの電解質の漏洩を防止する。また、この電気化学的有毒ガスセンサはガス多孔性膜の代わりにガス透過性膜が使用される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ハウジングと、動作電極と、逆電極と、ハウジング内の液体電解質と、液体電解質をハウジング内に保持するガス多孔性膜と、ハウジングを通過する各電極用電気接点と、電気接点に設けられ電気転動用通路となる溝とを含み、上記両電極は電氣的に相互に分離されているがイオンの電解質を通して連絡されたことを特徴とする電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項2】電気伝導用通路は貴金属製の溝付ピンを含む請求項1に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項3】電気伝導用通路は半貴金属製の溝付ピンを含む請求項1に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項4】溝付ピンはチタン、タンタル、ジルコニウム及びこれらの合金、並びにこれらの1種又は2種以上の金属を含む混合物からなる金属群からなる請求項3に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項5】ガス透過性膜を有し、ハウジング内に液体電解質を保持する請求項1に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項6】動作電極と逆電極との間に配置された基準電極を含む請求項1に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項7】電気伝導用通路は貴金属製の溝付ピンを含む請求項6に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項8】電気伝導用通路は半貴金属製の溝付ピンを含む請求項6に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項9】溝付ピンは、チタン、タンタル、ジルコニウム及びこれらの任意の合金並びにこれらの1種又は2種以上の金属を含む混合物からなる金属群から作られた請求項8に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項10】ハウジングと、動作電極と、逆電極と、ハウジング内の液体電解質と、ハウジングを通過する各電極用電気接点と、ガス透過性膜とを含み、上記両電極は電氣的に相互に分離されているが電解質によってイオンの電解質を通して連絡されたことを特徴とする電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項11】ガス透過性膜はペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3ジオキソール)とテトラフルオロエチレンとのコポリマーの薄膜で構成される請求項10に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項12】ガス透過性膜は、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン又は弗素化エチレンプロピレン共重合体の薄膜で構成される請求項10に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項13】ガス透過性膜は弗素化シリコン共重合体の薄膜で構成される請求項10に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項14】ガス透過性膜はシリコンとポリカーボネートの共重合体で構成される請求項10に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項15】動作電極は、ガス多孔性膜を含み、ガス透過性膜は動作電極に達する前に有毒性ガスがガス透過性膜を通過するように配置される請求項10に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項16】動作電極はガス透過性膜に隣接して配置された請求項15に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項17】動作電極はガス透過性膜の内面上に設けられた請求項10に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項18】液体電解質は、水性酸性電解質、水性中性電解質及び水性アルカリ性電解質からなる群から選択された請求項10に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項19】電解質は非水性有機溶媒及び塩で構成された請求項10に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

【請求項20】電解質は非水性無機酸で構成された請求項10に記載の電気化学的有毒ガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一酸化炭素、塩素、シアン化水素、硫化水素、二酸化窒素及び二酸化硫黄等の種々の有毒ガスの検出に使用する電気化学的有毒ガスセンサに関連する。

## 【0002】

【従来の技術】代表的な電気化学的ガスセンサでは、測定すべきガスはガス多孔性膜を通して動作電極に拡散し、ここで化学反応が起こる。この化学反応の型式、速度及び効率は動作電極を構成するのに使用される物質、動作電極に達する拡散速度及び動作電極が基準電極、即ち別の電極に対して設定される電圧によって制御される。動作電極は通常、ポテンシオスタット回路によって設定されるが、所要の動作モードによって必ずしもポテンシオスタット回路に限定されない。逆電極では、動作電極で生ずる化学反応と補足の化学反応が起こる。動作電極と逆電極との間の電流は測定されるガスの濃度に比例する。イオン導電性液体電解質は全電極に接触し、電荷平衡をセンサ内に維持する。この種のセンサは米国特許第4,132,616号、第4,324,632号、第4,474,648号及びヨーロッパ特許出願第0496527A1号明細書に記載されている。

【0003】一酸化炭素の検出に使用される公知の電気化学的ガスセンサの分解図を図1に示す。この種のセンサの組立の際は白金の逆電極2がセンサハウジング4の内側底部に配置される。逆電極2は通常、ゴータックス(Gortex:商品名)又はジテックス(Zitex:商品名)等のガス多孔性膜3を含む。次に金メッキした集電器6がハウジング4内に、金メッキしたリングが逆電極2の周辺に接触し、集電器6の上部ハウジング4内の下方孔(図面省略)を通して伸び出すように配置される。

10

20

30

40

50

O-リング8がハウジング4内に配置され、主スペーサ10がO-リング8の上部に配置される。

【0004】上記の部品を定位置に配置した後、電気的に絶縁性であるが有孔性のセパレータ12を主スペーサ10内に配置し、更に燈心14をセパレータ12上に配置する。好適にはこの燈心は垂鈴型で、親水性を与えるように予め処理した有孔性のポリエチレン又はポリプロピレンで作られる。次に第2番目のO-リング16を主スペーサ10上に配置し、第2番目の金メッキ集電器18をO-リング16の上部に、タブがハウジング4の中央孔(図面省略)から突出するように配置する。次に中心孔22を有する白金の基準電極20を、電気的接触が行なわれるように集電器18上に配置する。第3番目のO-リング24を基準電極20の上部に、続いてスペーサ26とセパレータ28を配置する。セパレータ28はセパレータ12と類似している。

【0005】第3番目の金メッキ集電器30を上記のアセンブリの上部に配置し、そのタブをセンサのハウジング4の上方孔(図面省略)から突出させる。白金の動作電極32を集電器30上に配置する。動作電極32は逆電極2と類似し、ゴータックス(Gortex:商品名)又はジテックス(Zitex:商品名)等のガス多孔性膜を有する。動作電極32を表面を下にして、逆電極を表面を上にして挿入する。

【0006】対流を減少するバフル36を含むセンサ入口アセンブリ34を上記の積重体、即ちスタックの上に押込み、センサハウジング4の上方部を形成する。ハウジング4の上方部の溝40内に保持環38を挿入して、全構造体を同一圧力下に維持する。次に下部、中央及び上部の孔を貫通して伸び出す集電器のタブをハウジング4の外壁と平行に折り曲げ、この外壁に熱封、即ちヒートシールする。次にハウジング4内の上記の孔を貫通して突出するタブの周囲の区域を疎水性の封止剤で被覆する。封止剤が乾燥後、ハウジング4の底部の近くの充填孔42を通して、イオン伝導性水性硫酸電解質を充填し、次にプラグ44で封止する。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の構成を利用する有毒ガスセンサは幾つかの欠点がある。このセンサに使用される多数の部品と、センサの組立とヒートシールと疎水性封止剤の使用に伴う高い製造コストである。また、集電器に使用する金等の貴金属の高コストはこわい多層リード線を使用する必要がある、この種のリード線は強固でないから、機械的乱用に対して保護する必要がある、同時に信頼性のある外部電気的接続を保持しなければならない。ガasket又はO-リング及び疎水性封止剤を使用しても、この型式のセンサは長期間の使用及び高温に対する曝露で電解質が漏出し易い。通常水性硫酸を使用する液体電解質の漏出は、センサの性能を低下するのみならず、センサが配置されている器械を破

損する。この型式の別の欠点は高さが2.5cm以上の大型になることである。

【0008】図1に示す上記のような有毒ガスセンサは、ガス又は蒸気に対する公知の物質の透過性が低い、また代表的な有毒ガス検出環境に耐えないため、ガス透過性の膜を使用しない。そのため有毒ガスセンサはゴアテックス(Gore-Tex:商品名)又はジテックス(Zitex:商品名)等のガス多孔性膜を利用する。これらのガス多孔性膜は通常PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)で作られ、無数の直径数ミクロンの顕微鏡的の孔を有する。これらの孔は通常、ガス多孔性膜の幾何学的面積の約60~70%に達する。

【0009】ガス多孔性膜で作られた電気化学的有毒ガスセンサは多くの使用目的に対して良好に機能するが、幾つかの欠点があることが知られている。例えばガス多孔性膜の多孔度は多くの場合、酸性水溶液を使用する液体溶解質の選択を制限する。このような酸性水溶液を使用しても、センサに対する圧力差のため電解質がしみ出す恐れがある。

【0010】また、水蒸気は温度と湿度が変化するにつれて迅速に蒸発する。このため比較的大きい電解質溜めのセンサ本体内には空間を残す必要がある。このためセンサの複雑性が増加し不当に大型になる。また、電解質のpHと変化するからセンサ内の基準電極の電位も変化する。基準電極の電位のドリフトはゼロドリフトを生じ、このセンサを器械内に使用するとスバンドリフトと湿度補償問題が発生する。また、エーロゾル、微粒子及び高分子ガスが多孔性膜の微孔を容易に通過して検出用電極を損傷する。この損傷問題は時間の経過と共にセンサ出力に緩慢な低下を生じ、センサは化学的に破壊されて使用不能になる。

【0011】上記の理由により前記の欠点を持たない電気化学的有毒ガスセンサの出現が望まれる。

【0012】そこで、本発明の目的は、機械的強度が高くかつ安価に製造でき、種々の有毒ガスの検出に使用する電気化学的有毒ガスセンサを提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明による電気化学的有毒ガスセンサは、ハウジングと、動作電極と、逆電極と、ハウジング内の液体電解質と、液体電解質をハウジング内に保持するガス多孔性膜と、ハウジングを通過する各電極用電気接点と、電気接点に設けられ電気転動用通路となる溝とを備えている。上記動作電極と逆電極の両電極は電気的に相互に分離されているがイオンの電解質を通して連絡される。電気伝導用通路は貴金属製又は半貴金属製の溝付ピンを含む。溝付ピンはチタン、タンタル、ジルコニウム及びこれらの任意の合金並びにこれらの1種又は2種以上の金属を含む混合物からなる金属群からなる。本発明の実施例では、電気化学的有毒ガスセンサは、ガス透過性膜を有し、ハウジング内に液

体電解質を保持する。また、動作電極と逆電極との間に基準電極が配置される。

【0014】ガス透過性膜はペルフルオロ(2, 2-ジメチル-1, 3ジオキソール)とテトラフルオロエチレンとの共重合体、即ちコポリマーの薄膜、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン又は弗素化エチレレンプロピレン共重合体の薄膜、弗素化シリコーン共重合体の薄膜又はシリコーンとポリカーボネートの共重合体で構成される。動作電極は、ガス多孔性膜を含み、ガス透過性膜は動作電極に達する前に有毒ガスがガス透過性膜を通過するように配置される。動作電極はガス透過性膜に隣接して配置され、ガス透過性膜の内面上に設けられる。液体電解質は、水性酸性電解質、水性中性電解質及び水性アルカリ性電解質からなる群から選択される。電解質は非水性有機溶媒及び塩又は非水性無機酸で構成される。

【0015】

【作用】本発明による電気化学的有毒ガスセンサは、ハウジングと、動作電極と、逆電極と、ハウジング内の液体電解質と、ハウジング内に液体電解質を保持するガス多孔性膜と、ハウジングを通過し各電極対する電気接点とを備えている。電気接点は溝を備えた電気伝導性通路を有する。好適には本発明は逆電極を有する。分離した基準電極を使用しない場合、逆電極が基準電極として機能する。

【0016】好適には、センサハウジング内の各電極にセンサの外部から達する必要な電気的接点を作るため溝のある非貴金属製ピンを使用する。これは、特に硫酸等の水溶液電解質をセンサに使用する場合に必要である。好適には、センサハウジングをプラスチック材料で作

り、溝付非貴金属ピンをインサートとして埋込む。  
【0017】本発明の電気化学的有毒ガスセンサは、検出すべき有毒ガスと、電気化学的有毒ガスセンサの内容物との間の主要境界層としてガス多孔性膜の代わりにガス透過性膜も使用できる。ガス透過性膜は、この膜には孔が存在しないからガスが膜物質を通して拡散する前に膜物質を溶解する物質である。これはガス多孔性膜と異なる点で、後者では膜の顕微鏡的の孔を通して直接拡散する。ガス透過性膜は、ガス多孔性膜である従来の動作電極上に直接配置することができる。この構成ではガス透過性膜は動作電極のガス多孔性膜と共にセンサハウジングの上部にヒートシールするか、又はO-リングシールのような他の従来装置によって周辺部をハウジングにシールする。本発明の好適実施例では、第2番目のガス透過性膜はセンサハウジングの底部をシールするのに使用される。

【0018】動作電極を形成するのに使用された白金等の電気触媒物質はガス透過性膜上に直接又は隣接して付着される。この方法を選択すれば、ガス多孔性膜は完全に省略できる。別法としてガス透過性膜は一面に予め電

極物質が被覆されたガス多孔性膜に直接熱によって積層される。

【0019】

【実施例】以下、本発明による電気化学的有毒ガスセンサの好適実施例を図1～図7について説明する。

【0020】一酸化炭素の検出用に組立てた本発明の電気化学的有毒ガスセンサの好適実施例を図2に示す。この電気化学的有毒ガスセンサはポリエチレン等のプラスチック材料製のハウジング50を有し、底部に小孔52が設けられる。小孔52は組立間に液体電解質を添加するのに使用される。この電気化学的有毒ガスセンサは又複数の溝付チタン製ピン54を有し、ピン54は好適にはプラスチック製ハウジング50内にインサートとして埋込まれる。ピン54は電気伝導用通路となり、ハウジング50の内部と電気化学的有毒ガスセンサの外部の電極間の電気接点を構成する。ハウジング50内には電極のテーブル即ち棚56が配置される。テーブル56は好適にはハウジング50と類似の可撓性プラスチック材料で作られ、図3に示すように4個のタブ即ち支柱58で定位置に支持される。この電気化学的有毒ガスセンサの電気化学的構成部品はテーブル56の上部に積重ねられる。テーブル56の下方の空間は液体電解質の溜めとして使用される。

【0021】電気化学的有毒ガスセンサの組立間に、電極テーブル56はプラスチック製ハウジング50内に挿入される。厚さ約0.007mm(3ミル)の白金箔の細片等の電気伝導性の不活性金属リード(図面省略)をチタンピン54の上部にスポット溶接し、垂直に折り曲げる。逆電極60を電極テーブル56上に表面を上にして配置し、第1の適当な白金箔リードを逆電極60上で曲げ戻し良好な電気的接触を形成する。次にセパレータ62をこのアセンブリ即ち組立体の上部に配置する。次に、白金の基準電極64をセパレータ62上に配置し、第2番目の適当な白金箔リードを折り戻してこのアセンブリに接触させる。第2番目のセパレータ66をこのアセンブリ上に配置する。セパレータ66は複数のタブを有し、これらのタブは電極テーブル56のレベルより下方に伸び、溜めの液体電解質を電気化学的構成要素内に吸上げ、全部の電極を任意の方位にある電気化学的有毒ガスセンサをイオンのに接続する。

【0022】次に、残りの白金箔リードを第2セパレータ66上に曲げ戻す。白金の動作電極68は通常、ガス多孔性膜70の下面に接して配置され、ガス多孔性膜70はこのアセンブリ上に配置されるから、ガス多孔性膜70は大気に露出され、動作電極68は白金箔リードに接触する。次にガス多孔性膜70はプラスチック製ハウジング50の上部にヒートシールされる。ハウジング50は上面を反転され、小孔52を通して硫酸水溶液のような液体電解質が充填される。好適にはガス多孔性材料小片を小孔52上に配置し、ハウジング50にヒートシ

ールする。上記の各電極とセパレータは図1について説明したものと同様である。

【0023】本発明の電気化学的有毒ガスセンサは次に外側ハウジング（図面省略）内に配置され、この外側ハウジングは電気化学的構成要素を圧縮することによって電極に対する白金箔リードの電気的接触を改善し、空気流動感度、制御温度保障要求を最小限にし、信号直線性と均一性を改善し、出力感度を調整する。外側ハウジングは図1に示すハウジング4、入口アセンブリ34と類似しないがこれより小型である。好適には動作電極上方の外側ハウジングの孔は第2ガス多孔性膜で包まれ、液体が電気化学的有毒ガスセンサに流入することを防止する。電気化学的有毒ガスセンサは使用されるガス多孔性膜による水蒸気とガス類の蒸散に対して開放されている。

【0024】時間の経過と共に電気化学的有毒ガスセンサ内のチタンピンは酸化物で包まれ、液体電解質は酸化物層を濡らし、チタンピン54とポリエチレンハウジング50との間に化学的結合は存在しないから、ハウジング50の外側に液体の漏洩が起こる。溝のないチタンピンを使用すれば、何が起こるかは明白である。しかし実際上は本発明の電気化学的有毒ガスセンサでは液体電解質の漏洩は起こらないことが発見された。これは電気的伝導通路の溝内のチタン表面の酸化によるものと思われる。液体電解質のクリープ速度は、溝付チタンピンのような溝付導電通路を使用すれば一定の初期時間後に緩慢になるか又は停止するようである。酸化チタン層72はピンの上端部に生成し、図4に示すように、第1溝74の首の底部で長さを増加する。この現象はチタンピン54をポリエチレン製ハウジング50から取り出せば顕微鏡で観察することができる。酸化チタン層は、ハウジング内の液体電解質に曝露されているピン54の上部から出発することを観察できる。酸化チタン層は、ピンが第1溝74で細くなるにつれてポリエチレン製ハウジング50内での生成を継続する。この酸化層の生長はピン54の有効直径を増加するものと思われる。第1溝の首の底部の増大するピン直径によって加えられる力は十分に大きく、ピン54をハウジング50に押しつけるから、電気化学的有毒ガスセンサの通常の使用状態では、第1溝74の首の底部から液体電解質がこれ以上漏出することを阻止する。酸化物層は第2溝76内又は溝74と76の間の区域のピン54の表面には見られない。

【0025】本発明の電気化学的有毒ガスセンサは容易に組立ることができ、現在公知の電気化学的有毒ガスセンサに比較して製造コストがはるかに安価である。これは電気化学的有毒ガスセンサに必要な部品、即ちO-リングシール、ガスケット又は疎水性封止剤が少なく、電気化学的有毒ガスセンサの組立コストが安価なためである。また、この電気化学的有毒ガスセンサは貴金属部品が少数で、現在使用されている集電器よりも簡単であ

る。

【0026】本発明は、図1に示すような電気化学的有毒ガスセンサのO-リングシールを通して発生する不可避的漏洩を防止できる。図2に示す電気化学的有毒ガスセンサは60℃の高温に長時間使用でき、又0℃～50℃の反復温度変動でも液体電解質の漏洩は見られなかった。

【0027】本発明の電気化学的有毒ガスセンサは3個の電極を有する構造に限定されず、2個、4個又はこれ以上の電極も使用できる。また、電気化学的有毒ガスセンサのハウジングはポリエチレンに限定されないが、選択された液体電解質と適合し、インサートの埋込みが可能な材料でなければならない。酸性電解質が使用される場合にはテフロン、ハラー（Halar：商品名）及びテフゼル（Tefzel：商品名）等が上記の条件に適合するプラスチックである。使用できそうな他のプラスチックはポリプロピレン、ナイロン、ABS（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン）及びポリカーボネートである。

【0028】電気伝導性通路に使用できる他の材料は、ねばり強い酸化物フィルムを形成し、従って水性の酸性電解質で、感知できる速度で腐食しない非貴金属又は合金である。この種の半貴金属はチタンの他にタリウムとジルコニウムである。上記のピンは貴金属で作ることもでき、例えば金、パラジウム、白金及びイリジウムは不活性で、低電位で電気化学的有毒ガスセンサハウジング外に液体電解質を吸い上げる酸化物被覆を生成しない。しかし、十分に高い酸化電位では貴金属でも半貴金属と同様にねばり強い酸化物被覆を生成する。貴金属でメッキした半貴金属のピンも使用できる。

【0029】単一の溝が必要と考えられるが、電気伝導通路としては2個以上の溝が望ましい。種々の形状と大きさの溝が本発明の電気化学的有毒ガスセンサに使用できる。V型又はU型その他任意の形状の溝が良好に機能する。図4に示す溝の形状は、ピンがハウジング内にインサートとして埋込まれた後、ハウジング内にピンを機械的に保持する性能を得るため選択されたものである。

【0030】図2に示す電気化学的有毒ガスセンサにガス透過性膜を設けると別の利点が見られる。薄いPTFE膜、例えば厚さ0.006mm（1/4ミル）のPTFEの膜は有毒ガスの感知に十分なガス透過性を与えることが発見された。ある試験では、0.006mmのPTFE膜を図2に示す電気化学的有毒ガスセンサの多孔性膜上に配置した。O-リングをこの膜上に配置した。次に外側ハウジングをこの組立体の周囲に配置し、O-リングを圧縮して膜をO-リングによって周辺のガス輸送からシールした。次の動作電極を安価なポテンシオスタットを使用して0.00ボルトにセットした。空気中に10分間放置してベース電流を安定化した。流量計を使用してガス濃度を±10%精度に調整し、電気化学的有毒

ガスセンサの一酸化炭素に対する反応を試験し、下記の表1のデータを得た。

【0031】

【表1】

CO濃度ppm (空气中)	センサ出力 ( $\mu A$ )
0	-0.02
114	0.44
206	0.84
281	1.08
468	1.54
515	1.65
562	1.77
634	1.90
687	2.10
736	2.17
792	2.25
858	2.45
883	2.50
951	2.70
1030	2.90

【0032】図5に示すようにプロットすると、このデータは、実験誤差の範囲内で、この電気化学的有毒ガスセンサは研究した一酸化炭素の全範囲内で線形であった。この電気化学的有毒ガスセンサの電気的出力は約2.8ナノアンペア/ppm一酸化炭素であった。

【0033】同じ電気化学的有毒ガスセンサにより第2番目の更に制御した1組の実験では、PARモデル#363のポテンシオスタットを使用し、動作電極の基準電極に対する電位を0.000ボルトにセットした。±2%の精度を有する比例分配器を使用し、空気と空气中5.14%の一酸化炭素を種々の濃度で混合し、同時に300cc/分の流量を維持した。表2に示すデータが得られた。

【0034】

【表2】

CO濃度% (空气中)	センサ出力 ( $\mu A$ )
0	-0.1
0.17	5.0
0.34	9.2
0.69	18.3
1.37	36.4
2.06	54.6
2.74	73.3
3.43	90.8
4.11	109
4.45	122
4.80	132
4.97	136
5.14	142

【0035】図6のようにプロットすると、この電気化学的有毒ガスセンサは研究した全濃度範囲で線形であることが判明した。この電気化学的有毒ガスセンサの電気的出力は約27マイクロアンペア/パーセントCOで表1の結果とよく一致した。

【0036】空气中5.14%COのガス流量の関数としてこの電気化学的有毒ガスセンサの出力を研究し表3のデータが得られた。

【0037】

【表3】

流速 (cc/min)	センサ出力 ( $\mu A$ )
0	-
10	132
20	135
40	137
80	138
160	140
300	143

【0038】ガス流量ゼロにおけるこの電気化学的有毒ガスセンサの電気的出力は一酸化炭素の消耗と共に減少した。しかし電気的出力の僅か8%の変化が10~300cc/分ガス流量で記録された。

【0039】次に300cc/分で5.14%COに対する電気化学的有毒ガスセンサの応答時間を研究し、表4に示すデータが得られた。

【0040】

【表4】

時間 (秒)	センサ出力 ( $\mu A$ )
0	-0.1
5	52.0
10	86.2
15	107.8
25	124.5
30	130.0
40	134.6
45	135.7
50	136.6
60	137.6
75	138.7
90	139.4
120	139.4
150	140.2
180	141.6
240	140.2
360	139.2
540	138.8
660	138.8
720	138.8
780	138.9
840	138.8

【0041】図7に示すようにプロットすると、良好に限定された曲線が得られ、25秒間に90%の最終出力が得られ、45秒間に97%の最終出力が得られた。

【0042】前記の電気化学的有毒ガスセンサと類似の別の電気化学的有毒ガスセンサを作ったが、この電気化学的有毒ガスセンサは0.006mm (1/4ミル) のPTFEの膜 (即ちガス透過性膜) を動作電極の一部の膜に加熱で積層したものであった。この処理でPTFEの結晶度が変化し、透過性が減少した。従ってこの電気化

学的有毒ガスセンサの一酸化炭素に対する出力は僅か0.75ナノアンペア/ppmに減少した。また、この電気化学的有毒ガスセンサをN<sub>2</sub>中1.893ppmのH<sub>2</sub>Sに曝露した。4.35マイクロアンペア又は2.3ナノアンペア/ppmのH<sub>2</sub>Sの迅速な応答が得られた。0.006mmのPTFE膜をケムファブ(CHEMFAB:商品名)で作った。これは十分な透過性を有し、かつ電気化学的ガスセンサに対する要求に合致する化学的安定性を有する、現在入手可能な唯一のガス透過性膜ではない。例えばケムプラスト(CHEMPLAST:商品名)で0.003mmのPTFEが得られ、デュポン(Dupont)製品で0.003mmのFEPテフロン材料が得られるが、これらも良好に機能するであろう。

【0043】高いガス透過性を有する材料は大きい出力を発生するであろう。このためポテンシオスタットを簡単にすることが可能で、ガス検出限度を低くすることができる。フルオロポリマーに匹敵する化学的安定性を有するが、PTFEよりはるかに高いガス透過性を有する材料が現在入手可能である。これらの材料の例はデュポン社製のテフロンAF-1600とテフロンAF-2400

## 材料

PTFE
MEM - 213
テフロン AF-1600
テフロン AF-2400

テフロンAF-1600とテフロンAF-2400の透過性は十分に高く、ガス多孔性膜で得られる出力に匹敵する出力がこの材料の薄膜で得られることに注目すべきである。

【0046】装置の電気化学的活性部分と、感知すべきガスとの間にガス透過性膜を有する電気化学的有毒ガスセンサは、ガス多孔性膜を使用する現在公知の電気化学的有毒ガスセンサよりも一般に強固である。ガス透過性膜を使用することにより、これらの電気化学的有毒ガスセンサはショック、衝突及び振動のような環境ストレスに堪え、電解質の漏洩を防止することができる。これらの電気化学的有毒ガスセンサは、ガス多孔性膜を使用する電気化学的有毒ガスセンサよりも広い温度範囲と圧力範囲に堪えて機能することができる。

【0047】ガス多孔性膜の代わりにガス透過性膜を使用する利点は、酸性、中性又はアルカリ性水性電解質、例えば水性酢酸、水性塩化カリウム又は水性水酸化カリウム等の電解質を使用する際に完全に発揮される。有機溶媒及び無機溶媒を有する非水性電解質に対してもガス透過性膜を使用できる。これに対して、ガス多孔性膜のみを有する電気化学的有毒ガスセンサに使用できるのは水性酸性電解質のみである。ガス多孔性膜のみを有する電気化学的有毒ガスセンサに中性の水性又は有機電解質を使用する電気化学的有毒ガスセンサは環境的乱用に対

0である。これらの材料はペルフルオロ(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)とテトラフルオロエチレンとのコポリマーである。テフロンAF-1600は0.006、0.012及び0.006mmの膜で入手可能で、PTFTよりも約2桁大きいガス透過性を有する。シリコーンポリマーも弗素化可能で、シリコーンポリマーの高いガス透過性と、弗素化ポリマーに期待できる化学的不活性を併有する材料が得られる。PTFEの膜よりも数桁大きいガス透過性を有し、しかもある種の電気化学的ガス検出装置に使用できる適当な化学的不活性な他の材料はシリコーンとポリカーボネートのコポリマーである。Membrane Products Company社で製造され、0.006～0.06mmの厚さの膜がMEM-213の商品名で販売されている。MEM-213も微孔性支持体上の極薄膜として入手可能である。

【0044】有毒ガスに対し匹敵できるガス透過性データは上記のガス透過性膜に対しては存在しない。しかしこれらの材料の相対的ガス透過性は下記の酸素に対するデータから推定できよう。

20 【0045】  
酸素透過性  
(センチ-バーラー [centi-barrer])

420
16,000
34,000
99,000

する抵抗性がかなり低下する。ガス多孔性膜のみを使用する電気化学的有毒ガスセンサでは、水性アルカリ性又は無機電解質を良好に使用することはできない。

30 【0048】ガス透過性膜のみを有する電気化学的有毒ガスセンサに水性電解質を使用すると、大気に対する水蒸気交換速度を最小にすることができる。最小の水溶性を有し低い蒸気圧の非水性電解質を使用する場合には、水交換は事実上除去できる。このため基準電極の電位を安定化し、校正周波数をかなり低下し、かつ検出限度を低下することができる。

【0049】低い検出限度は、ガス透過性膜が電気化学的有毒ガスセンサの温度保障要求を制御するため達成することができる。ガス透過性膜の性質が時間の経過と共に一定に維持されることは優れた改良である。正確な温度保償は、部品としてガス多孔性膜のみを有する電気化学的有毒ガスセンサを使用しては達成困難で、その理由はpHの変化は基準電極電位をシフトするからである。

40 【0050】ガス透過性膜を使用すると感知用電極の障害は最小になり、その理由はエーロゾル、微粒子及び高分子ガスは電気化学的有毒ガスセンサの電気化学的活性部分に直接影響を与えないからである。例えば海洋環境における塩噴霧は大幅に減少される。これは校正周波数を減少するばかりでなく、電気化学的有毒ガスセンサの使用寿命を増加する。また、動作電極と逆電極を作ると



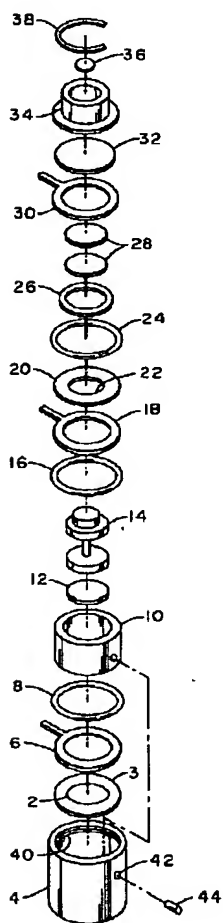
電解質の使用を少なくすることができる。このため更にコストを低下しかつノイズレベルを低下できる。

【0051】ガス透過性膜を有する電気化学的有毒ガスセンサは、全位置の使用を確保するため液体電解質の吸い上げに必要な複雑なセパレータ構造の必要がなくなるから、電気化学的有毒ガスセンサの製造コストが低下すると期待できる。また、水交換が最小になるから、液体電解質に対して考慮すべき空洞部又は溜めの大きさを減少するか消去することができる。このため従来使用した電気化学的有毒ガスセンサよりもかなり小型の有毒ガス

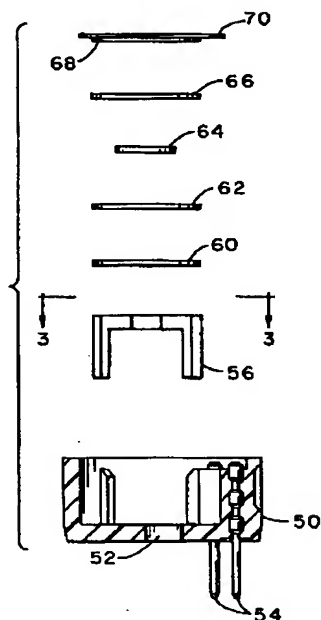
電気化学的有毒ガスセンサを設計することができる。

【0052】本発明による電気化学的有毒ガスセンサは、ガス多孔性膜の代わりに、ガス透過性膜及び溝付電気伝導通路を使用し、コンパクトでかつ機械的強度が高い構造となり、長期間故障なく使用することが可能である。

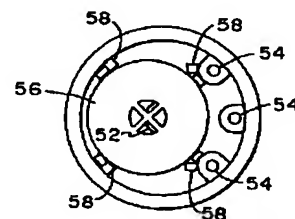
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



【図面の簡単な説明】

【図1】一酸化炭素に対する従来の電気化学的有毒ガスセンサの分解図

【図2】本発明による電気化学的有毒ガスセンサの一実施例の分解図

【図3】図2に示す線3-3に沿って示す電気化学的有毒ガスセンサの上面図

【図4】本発明による電気化学的有毒ガスセンサの好適実施例に使用する溝付電気伝導通路の側面図

【図5】表1に示すデータのグラフ

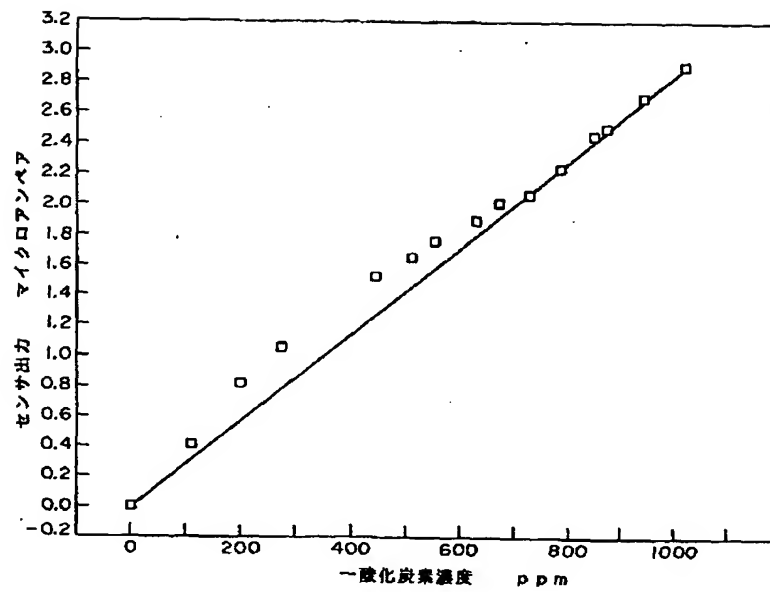
【図6】表2に示すデータのグラフ

【図7】表4に示すデータのグラフ

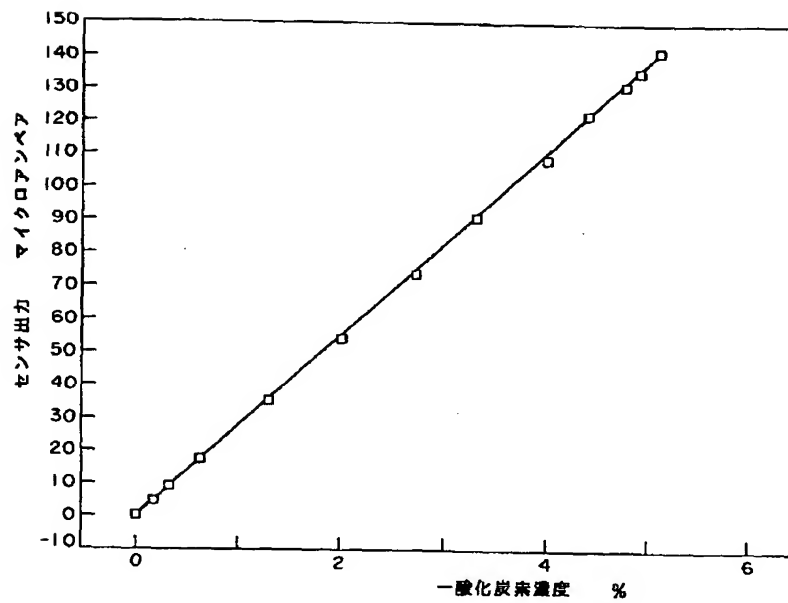
【符号の説明】

50...ハウジング、 54...ピン、 56...電極テーブル、 60...逆電極、 62...セパレータ、 66...セパレータ、 68...動作電極、 70...ガス多孔性膜

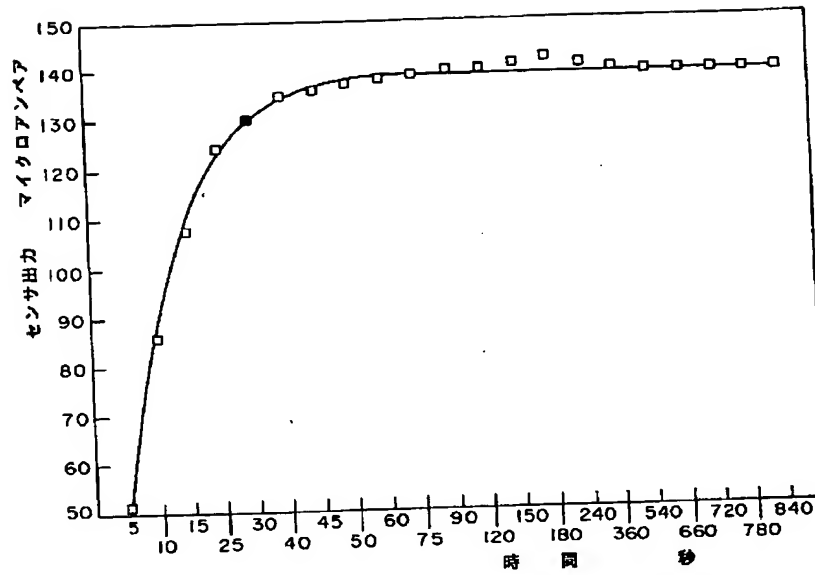
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 アラン・エイ・シュナイダー  
アメリカ合衆国15090ペンシルベニア州ウ  
ェックスフォード、グレンチェスター・ド  
ライブ 2603